

6、W1573-02

**POLYETHYLENE POROUS MEMBRANE, ITS PRODUCTION AND BATTERY
SEPARATOR MADE OF THE SAME MEMBRANE**

Patent number: JP5025305
Publication date: 1993-02-02
Inventor: TAKITA KOTARO; others: 03
Applicant: TONEN CORP
Classification:
- international: C08J9/00; B01D71/26; B29C55/02; H01M2/16
- european:
Application number: JP19910204749 19910719
Priority number(s):

[Report a data error here](#)**Abstract of JP5025305**

PURPOSE: To provide the subject polyethylene porous membrane excellent in permeability and mechanical strength and having a function capable of cutting off the permeability at low temperatures.

CONSTITUTION: A polyethylene porous membrane made of a composition containing an ultrahigh-molecular weight polyethylene, a high-density polyethylene and a low-density polyethylene or a composition containing the ultrahigh-molecular weight polyethylene and the low-density polyethylene.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-25305

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/00	C E S A	8927-4F		
B 0 1 D 71/26		8822-4D		
B 2 9 C 55/02		7258-4F		
H 0 1 M 2/16	P	7803-4K		
// C 0 8 J 9/26	1 0 2	7148-4F		

審査請求 未請求 請求項の数5(全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-204749	(71)出願人	390022998 東燃株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
(22)出願日	平成3年(1991)7月19日	(72)発明者	滝田 耕太郎 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東燃株式会社総合研究所内
		(72)発明者	河野 公一 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東燃株式会社総合研究所内
		(72)発明者	高嶋 達也 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東燃株式会社総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 久保田 耕平 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエチレン微多孔膜、その製造方法及びそれを用いた電池用セパレータ

(57)【要約】

【目的】 透過性能及び機械的強度に優れるとともに、低温で透過性が遮断する機能を有するポリエチレン微多孔膜を提供する。

【構成】 超高分子量ポリエチレンと、高密度ポリエチレンと、低密度ポリエチレンとを含有する組成物あるいは超高分子量ポリエチレンと、低密度ポリエチレンとを含有する組成物からなるポリエチレン微多孔膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン1~69重量%と、高密度ポリエチレン98~1重量%と、低密度ポリエチレン1~30重量%とを含有し、前記超高分子量ポリエチレンと、高密度ポリエチレンとを含有する成分の重量平均分子量/数平均分子量が10~300である組成物からなり、厚さが0.1~50μm、空孔率が35~95%、平均貫通孔径が0.001~1μm、引張破断強度が200kg/cm²以上であり、透過性遮断温度が135℃未満であることを特徴とするポリエチレン微多孔膜。

【請求項2】 重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン30~90重量%と、低密度ポリエチレン70~10重量%とを含有する組成物からなり、厚さが0.1~50μm、空孔率が35~95%、平均貫通孔径が0.001~1μm、引張破断強度が200kg/cm²以上であり、透過性遮断温度が135℃未満であることを特徴とするポリエチレン微多孔膜。

【請求項3】 重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン1~69重量%と、高密度ポリエチレン98~1重量%と、低密度ポリエチレン1~30重量%とを含有し、前記超高分子量ポリエチレンと、高密度ポリエチレンとを含有する成分の重量平均分子量/数平均分子量が10~300である組成物10~50重量%と、溶媒50~90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリエチレン組成物の融点+10℃以下の温度で延伸し、かかる後残存溶媒を除去することを特徴とするポリエチレン微多孔膜の製造方法。

【請求項4】 重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン30~90重量%と、低密度ポリエチレン70~10重量%とを含有し、前記超高分子量ポリエチレンと、高密度ポリエチレンとからなる組成物10~50重量%と、溶媒50~90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリエチレン組成物の融点+10℃以下の温度で延伸し、かかる後残存溶媒を除去することを特徴とするポリエチレン微多孔膜の製造方法。

【請求項5】 請求項1又は2に記載のポリエチレン微多孔膜からなることを特徴とする電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリエチレン微多孔膜、その製造方法及びそれを用いた電池用セパレータに関し、特に透過性能及び機械的強度に優れるとともに、低温で透過性を遮断する機能を有するポリエチレン微多孔膜、その製造方法及びそれを用いた電池用セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 微多孔

10

20

30

40

50

膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料、逆浸透過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種用途に用いられている。

【0003】 従来、ポリオレフィン微多孔膜の製造方法としては、例えば異種ポリマー等の微粉体からなる孔形成剤をポリオレフィンに混合してミクロ分散させた後、孔形成剤を抽出する混合抽出法、ポリオレフィン相を溶媒でミクロ相分離することにより多孔構造とする相分離法、異種固体がミクロ分散しているポリオレフィン成形体に延伸などの歪を与えることにより、異種固体間を界面破壊して空孔を生じさせて多孔化する延伸法などが用いられている。しかし、これらの方法では通常分子量が50万未満程度のポリオレフィンが用いられるため、延伸による薄膜化及び高強度化には限界があった。

【0004】 最近、高強度及び高弾性のフィルムに成形し得る超高分子量ポリオレフィンが開発され、これによる高強度の微多孔膜の製造が種々提案された。例えば特開昭58-5228号は、超高分子量ポリオレフィンを不揮発性溶媒に溶解し、この溶液から繊維またはフィルムなどのゲルを成形し、この溶媒を含むゲルを揮発性溶剤で抽出処理した後、加熱延伸する方法を開示している。しかしながら、不揮発性溶媒で高度に膨潤した多孔性組織を有するゲルは、2方向に延伸しようとしても、高配向の延伸ができず、網状組織の拡大により破断し易く、得られるフィルムは強度が小さく、また形成される孔径分布が大きくなるという欠点があった。一方不揮発性溶媒を揮発性溶剤で抽出した後に乾燥したゲルは、網状組織が収縮緻密化するが、揮発性溶剤の不均一な蒸発によりフィルム原反にそりが発生し易く、また収縮緻密化により、高倍率の延伸ができないという欠点があった。

【0005】 これに対し、重量平均分子量が、 7×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シート中の溶媒量を脱溶媒処理により調製し、次いで加熱延伸した後、残留溶媒を除去することにより、超高分子量ポリオレフィン(ポリエチレン)の微多孔膜を製造する方法が種々提案されている(特開昭60-242035号、特開昭61-495132号、特開昭61-195133号、特開昭63-39602号、特開昭63-273651号)。

【0006】 しかしながら、上記超高分子量ポリオレフィン(ポリエチレン)微多孔膜の製造方法では、いずれも超高分子量ポリオレフィンを2軸延伸するために、まずポリオレフィンのある程度希薄な溶液を調製ので、このため得られた溶液は、シート成形するダイス出口でスウェルやネックインが大きく、シート成形が困難である。さらにシート中には、溶媒が過剰に含まれているため、そのまま延伸しても目的の微多孔膜は得られないでの脱溶媒処理してシート中の溶媒量を調整する必要がある等、多量の溶剤を必要とし、生産性においても問題があった。そこで延伸性を損なうことなく、超高分子量ポ

リオレフィンの高濃度溶液からポリオレフィン微多孔膜を製造することが望まれるようになつた。

【0007】このような問題を解決することを目的として、本発明者らは、超高分子量ポリオレフィンを含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)の値が特定の範囲内にある組成物を用いたポリオレフィン微多孔膜の製造方法を提案した(特開平3-64334号)。この方法により、延伸性が良好で、高濃度溶液とすることが可能なポリオレフィン組成物からポリオレフィン微多孔膜を製造することが可能となつた。

【0008】ところで、上記ポリオレフィン微多孔膜を電池、例えはリチウム電池用セパレータ等に用いる場合には、電極が短絡して電池内部の温度が上昇した時に、発火等の事故が生じるのを防止する必要がある。このため、リチウムの発火以前に溶解してその孔を目詰りさせ、電流をシャットダウンさせる機能をセパレータに持たせる必要がある。ところが上記各微多孔膜においては微多孔の閉塞による透過性遮断温度が安全性の点で必ずしも十分に低いものではなく、より一層安全性を向上させるためには、さらに低い温度で電流のシャットダウンを起こすセパレータとすることが望ましい。

【0009】したがつて本発明の目的は、透過性能及び機械的強度に優れるとともに、低温で透過性が遮断する機能を有するポリエチレン微多孔膜を提供することである。

【0010】また本発明のもう一つの目的は、上記ポリエチレン微多孔膜を効率良く製造する方法を提供することである。

【0011】さらに、本発明のもう一つの目的は、上記ポリエチレン微多孔膜を用いた電池用セパレータを提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み銳意研究の結果、本発明者は、超高分子量ポリエチレンと、高密度ポリエチレンと、低密度ポリエチレンとを含有する組成物からなるポリエチレン微多孔膜は、透過性能及び機械的強度に優れるとともに、低温で透過性が遮断することを見出した。また本発明者らは、超高分子量ポリエチレンと、低密度ポリエチレンとを含有する組成物からなるポリエチレン微多孔膜もほぼ同様の性能を有することを見出した。以上に基づき本発明に想到した。

【0013】すなわち、本発明の第一のポリエチレン微多孔膜は、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン1~69重量%と、高密度ポリエチレン98~1重量%と、低密度ポリエチレン1~30重量%とを含有し、前記超高分子量ポリエチレンと、高密度ポリエチレンとを含有する成分の重量平均分子量/数平均分子量が10~300である組成物からなり、厚さが0.1~50μm、空孔率が35~95%、平均貫通孔径が0.001~1μm、引張破断強度が200kg/cm²以上であり、透過性遮断温度が

135℃未満であることを特徴とする。

【0014】また本発明の第二のポリエチレン微多孔膜は、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン30~90重量%と、低密度ポリエチレン70~10重量%とを含有する組成物からなり、厚さが0.1~50μm、空孔率が35~95%、平均貫通孔径が0.001~1μm、引張破断強度が200kg/cm²以上であり、透過性遮断温度が135℃未満であることを特徴とする。

【0015】上記第一のポリエチレン微多孔膜を製造する本発明の方法は、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン1~69重量%と、高密度ポリエチレン98~1重量%と、低密度ポリエチレン1~30重量%とを含有し、前記超高分子量ポリエチレンと、高密度ポリエチレンとを含有する成分の重量平均分子量/数平均分子量が10~300である組成物10~50重量%と、溶媒50~90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリエチレン組成物の融点+10℃以下の温度で延伸し、しかる後残存溶媒を除去することを特徴とする。

【0016】また上記第二のポリエチレン微多孔膜を製造する本発明の方法は、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン30~90重量%と、低密度ポリエチレン70~10重量%とを含有し、前記超高分子量ポリエチレンと、高密度ポリエチレンとからなる組成物10~50重量%と、溶媒50~90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリエチレン組成物の融点+10℃以下の温度で延伸し、しかる後残存溶媒を除去することを特徴とする。

【0017】さらに本発明の電池用セパレータは、上記第一又は第二のポリエチレン微多孔膜からなることを特徴とする。

【0018】本発明を以下詳細に説明する。まず本発明の第一のポリエチレン微多孔膜を形成する組成物について説明する。本発明の第一のポリエチレン微多孔膜は、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン1~69重量%と、高密度ポリエチレン98~1重量%と、低密度ポリエチレン1~30重量%とを含有し、前記超高分子量ポリエチレンと、高密度ポリエチレンとを含有する成分の重量平均分子量/数平均分子量が10~300である組成物からなる。

【0019】上記超高分子量ポリエチレンは、重量平均分子量が 7×10^5 以上、好ましくは 1×10^6 ~ 15×10^6 のものである。重量平均分子量が 7×10^5 未満では、最大延伸倍率が低く、目的の微多孔膜が得られない。一方、上限は特に限定的ではないが 15×10^6 を超えるものは、ゲル状成形物の形成において、成形性に劣る。上記超高分子量ポリエチレンの密度は、通常0.93~0.95g/cm⁵程度である。

【0020】また本発明において高密度ポリエチレンとは、通常密度0.935 g/cm³ 以上のポリエチレンである。またその重量平均分子量は 7×10^5 未満のものであるが、分子量の下限としては 1×10^4 以上のものが好ましい。重量平均分子量が 1×10^4 未満では延伸時に破断が起こりやすくなるため好ましくない。特に重量平均分子量 1×10^5 以上 7×10^5 未満のものが好ましい。

【0021】さらに本発明において低密度ポリエチレンとしては、高圧法による分枝状ポリエチレン（LDPE）及び低圧法による直鎖状の低密度ポリエチレン（LLDPE）が挙げられる。

【0022】LDPEの場合、その密度は、通常0.91～0.93g/cm³ 程度であり、またそのメルトインデックス（MI、190 °C、2.16 kg 荷重）は、0.1～20g/10 分であるのが好ましく、より好ましくは、0.5～10g/10 分である。

【0023】LLDPEの場合、その密度は、通常0.91～0.93g/cm³ 程度であり、またそのメルトインデックス（MI、190 °C、2.16 kg 荷重）は、0.1～25g/10 分であるのが好ましく、より好ましくは、0.5～10g/10 分である。

【0024】上述したような各種成分の配合割合は、超高分子量ポリエチレンが1～69重量%、好ましくは5～30重量%であり、高密度ポリエチレンが98～1重量%、好ましくは93～50重量%であり、低密度ポリエチレンが1～30重量%、好ましくは2～20重量%である。

【0025】超高分子量ポリエチレンが1重量%未満では延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリエチレンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。一方、69重量%を超えるとポリエチレン組成物の溶液の高濃度化の達成が困難となる。また高密度ポリエチレンが1重量%未満ではポリエチレン組成物の高濃度化の達成が困難であり、98重量%を超えると超高分子量ポリエチレンが少なく、高強度の微多孔膜を得ることができない。さらに低密度ポリエチレン（LDPE又はLLDPE）が1重量%未満では、微多孔膜の低温（135 °C未満、好ましくは100～130 °C）での透過性遮断が達成されず、また30重量%を超えると延伸してもラメラ間の開裂が生じず、微多孔が形成されにくくなり、透過性及び機械的強度が十分でなくなる。

【0026】ただし、上記構成成分のうち超高分子量ポリエチレン及び高密度ポリエチレンについては、両者を組成物とした時の重量平均分子量／数平均分子量が10～300、好ましくは12～250である必要がある。重量平均分子量／数平均分子量が10未満では、平均分子鎖長が大きく、溶解時の分子鎖同志の絡み合い密度が高くなるため、高濃度溶液の調製が困難である。また300を超えると、延伸時に低分子量成分の破断が起こり膜全体の強度が低下する。

【0027】なお、重量平均分子量／数平均分子量は、分子量分布の尺度として用いられるものであり、この分子量の比が大きくなるほど分子量分布の幅は拡大する。すなわち重量平均分子量の異なるポリエチレンからなる組成物においては、組成物の分子量の比が大きいほど、配合するポリエチレンの重量平均分子量の差が大きく、また小さいほど重量平均分子量の差が小さいことを示している。

【0028】このような超高分子量ポリエチレンと、高密度ポリエチレンとは、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと、重量平均分子量が 7×10^5 未満の高密度ポリエチレンとを重量平均分子量／数平均分子量が上記範囲となるように適量混合することによって得ることができる。

【0029】なお、本発明においては上記超高分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンからなる組成物として、多段重合高密度ポリエチレンも用いることができる。ただし、上記多段重合ポリエチレンは、重量平均分子量が 7×10^5 以上の成分と、重量平均分子量が 7×10^5 未満の成分とが、上記分子量分布の関係を満たすとともに、重量平均分子量が 7×10^5 以上の成分を1～69重量%含有するように重合したものである必要がある。多段重合ポリエチレンを用いる場合、重量平均分子量が 7×10^5 以上の成分と、重量平均分子量が 7×10^5 未満の成分とが、それぞれ上記組成物における超高分子量ポリエチレンと、高密度ポリエチレンとに該当するように、その配合割合を設定すればよい。

【0030】次に本発明の第二の微多孔膜を形成する組成物について説明する。本発明の第二のポリエチレン微多孔膜は、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン30～90重量%と、低密度ポリエチレン70～10重量%とからなる組成物からなる。

【0031】上記超高分子量ポリエチレンは、上述した第一の微多孔膜用の組成物と同様のものを用いることができる。

【0032】また低密度ポリエチレンも、上述した第一の微多孔膜用の組成物と同様のものを用いることができる。

【0033】上述したような超高分子量ポリエチレンと、低密度ポリエチレンとの配合割合は、超高分子量ポリエチレンが30～90重量%、好ましくは40～80重量%であり、低密度ポリエチレンが70～10重量%、好ましくは60～20重量%である。

【0034】超高分子量ポリエチレンが30重量%未満では（低密度ポリエチレンが70重量%を超える）、延伸してもラメラ間の開裂が生じず、微多孔が形成されにくくなり、透過機能と機械的強度が十分でなくなり、また超高分子量ポリエチレンが90重量%を超えると（低密度ポリエチレンが10重量%未満では）、ポリエチレン組成物の高濃度化の達成が困難となる。ゆえに目的とする低

温(135℃未満、好ましくは90~130℃)で透過性を遮断できるポリエチレン微多孔膜を得ることが困難となる。

【0035】なお、上述したような第一及び第二のポリエチレン微多孔膜用のポリエチレン組成物には、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填剤などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0036】このようなポリエチレン組成物を用いた本発明のポリエチレン微多孔膜の製造方法について説明する。

【0037】本発明において、原料となるポリエチレン組成物の溶液は、上述のポリエチレン組成物を溶媒に加熱溶解することにより調製する。

【0038】この溶媒としては、ポリエチレン組成物を十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、パラフィン油などの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などが挙げられるが、溶媒含有量が安定なゲル状成形物を得るためにパラフィン油のような不揮発性の溶媒が好ましい。

【0039】加熱溶解は、ポリエチレン組成物が溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行う。その温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えば超高分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンとからなる組成物(以後第一のポリエチレン組成物という。)の場合には140~250℃の範囲であり、超高分子量ポリエチレンと低密度ポリエチレンとからなる組成物(以後第二のポリエチレン組成物という。)の場合には140~250℃の範囲である。また、ポリエチレン組成物溶液の濃度は、第一の組成物の場合10~50重量%、好ましくは10~40重量%であり、また第二の組成物の場合10~50重量%、好ましくは10~30重量%である。なお、加熱溶解にあたってはポリエチレンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

【0040】次にこのポリエチレン組成物の加熱溶液をダイスから押し出して成形する。ダイスは、通常偏平な口金形状をしたシートダイスが用いられるが、2重円筒状の中空ダイス、インフレーションダイス等も用いることができる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常0.1~5mmであり、押し出し成形時には140~250℃に加熱される。この際押し出し速度は、通常20~30cm/分乃至2~3m/分である。

【0041】このようにしてダイスから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状物に成形される。冷却は少なくともゲル化温度以下までは50℃/分以上の速度で行うのが好ましい。冷却速度が遅いと結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状物となりにくい。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させ

る方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法等を用いることができる。なおダイスから押し出された溶液は、冷却前あるいは冷却中に、1~10好ましくは1~5の引取比で引き取っても良い。引取比が10以上になるとネックインが大きくなり、また延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくない。

【0042】次にこのゲル状成形物を延伸する。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。2軸延伸が好ましく、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時2軸延伸が好ましい。

【0043】延伸温度は、ポリエチレン組成物の融点+10℃以下、好ましくは結晶分散温度から結晶融点未満の範囲である。例えば、第一のポリエチレン組成物の場合は90~135℃で、より好ましくは、110~125℃の範囲であり、第二のポリエチレン組成物の場合は90~135℃で、より好ましくは、110~125℃の範囲である。延伸温度が融点+10℃を超える場合は、樹脂の溶融により延伸による分子鎖の配向ができない。また、延伸温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で、延伸において破膜し易く、高倍率の延伸ができない。

【0044】また、延伸倍率は原反の厚さによって異なるが、1軸方向で少なくとも2倍以上、好ましくは3~20倍、面倍率で10倍以上、好ましくは20~400倍である。面倍率が10倍未満では延伸が不十分で高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、面倍率が400倍を超えると、延伸装置、延伸操作などの点で制約が生じる。

【0045】得られた延伸成形物を溶剤で洗浄し、残留在する溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの溶剤はポリエチレン組成物の溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

【0046】上述のような洗浄は、延伸成形物中の残留溶媒が1重量%未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は加熱乾燥、風乾などの方法で行うことができる。乾燥した延伸成形物は、結晶分散温度~融点の温度範囲で熱固定することが望ましい。

【0047】以上のようにして製造したポリエチレン微多孔膜は、空孔率が35~95%、平均貫通孔径が0.001~1μm、引張破断強度が200kg/cm²以上であり、透過性遮断温度が135℃未満である。通常、高密度ポリエチレンあるいは超高分子量ポリエチレンによる微多孔の透過

性遮断温度は135～145℃であることから、リチウム電池等の電池用セパレータ等としての安全性の点で大幅に向上したものと言える。また本発明のポリエチレン微多孔膜の厚さは、用途に応じて適宜選択しうるが、一般に0.1～50μmであり、好ましくは5～40μmにすることができる。

【0048】なお、得られたポリエチレン微多孔膜は、必要に応じてさらに、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面グラフト等で親水化処理することができる。

【0049】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。なお、実施例における試験方法はつきの通りである。

(1) 分子量及び分子量分布：ウォーターズ(社)製のGPC装置を用い、カラムに東ソー(株)製GMAH-6、溶媒に0-ジクロルベンゼンを使用し、温度135℃、流量1.0ml/分にて、ゲルペーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定。

(2) 引張破断強度：ASTM D882に準拠して測定。

(3) フィルムの厚さ：断面を走査型電子顕微鏡により測定。

(4) 透気度：JIS P8117に準拠して測定。

(5) 透水性：微多孔膜を平膜モジュールに組み込み、蒸留水／エタノール混合液(50/50容積比)で親水化処理を行い、蒸留水で十分に洗浄した後、380mmHgの水圧をかけたときの濾液の透過量を測定して求めた。

(6) 平均貫通孔径：上記(5)で記載したモジュールを用いて、380mmHgの差圧下で0.05重量%のブルラン(昭和電工(株)製)の水溶液を循環させたときに、濾液中に含まれるブルランの濃度を示差屈折率測定から求め、次式により計算した阻止率が50%になるブルランの分子量の値から、後述するようなFloryの理論を利用して、孔径を算出した。

ブルランの阻止率 = {1 - (濾液中のブルラン濃度 / 原液中のブルラン濃度)} × 100

溶液状態にある鎖状高分子は球状の糸まり状で、その直径dは、分子鎖の両末端の2乗平均距離($\langle r^2 \rangle$)に対して、近似的に

$$\left(\frac{d}{2}\right)^2 = \langle r^2 \rangle \dots (1)$$

の関係にあると考えて良い。高分子溶液における粘性と分子鎖の広がりに関するFloryの理論によると、高分子の種類に無関係に

$$[\eta] M = 2.1 \times 10^{21} \langle r^2 \rangle^{3/2} \dots (2)$$

が成立するので、式(1)及び(2)により、固有粘度 $[\eta]$ の測定値と、阻止率が50%になる分子量Mとから鎖状高分子の直径dを算出することができる。このdをポリエチレン微多孔膜の平均孔径とした。

(7) 空孔率：水銀ポロシメータにより測定。

(8) 透過性遮断温度：微多孔膜を枠で固定し、2分間所定温度下に放置し、透気度が $10^4 \text{ sec}/100\text{cc}$ を超えた温度を測定した。

(9) 実効抵抗：プロピレンカーボネートと、1,2-ジメトキシエタンの1:1混合溶媒に、LiClO₄を1mol/リットルになるように溶解した電解液を調製し、この電解液と、ステンレス電極を用い、正負両電極間にセパレータ(ポリエチレン微多孔膜)を設置してアルゴン雰囲気中、25℃において測定した複合インピーダンスプロットから求めた。

【0050】実施例1

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)20重量%と、 3.9×10^5 の高密度ポリエチレン(HDPE)66.7重量%と、メルトイインデックス(MI、190℃、2.16kg荷重)2.0g/10分の低密度ポリエチレン(LDPE)13.3重量%とを混合した原料樹脂15重量部と、流動パラフィン(64cst/40℃)85重量部とを混合し、ポリエチレン組成物の溶液100重量部に、2,5-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(「BHT」、住友化学工業(株)製)0.125重量部と、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート]メタン(「イルガノックス1010」、チバガイギー製)0.25重量部とを酸化防止剤として加えた。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填し、200℃で90分間攪拌して均一な溶液を得た。

【0051】この溶液を直径45mmの押出機により、Tダイから押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。

【0052】得られたシートを二軸延伸機にセットして、温度115℃、延伸速度0.5m/分で5×5倍に同時二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、100℃で30秒熟セットすることによってポリエチレン微多孔膜を得た。

【0053】得られたポリエチレン微多孔膜の膜厚、引張破断強度、空孔率、平均貫通孔径、透気度、透過性遮断温度及び実効抵抗の測定を行った。ポリエチレン微多孔膜の組成及び製造条件を第1表に、またポリエチレン微多孔膜の物性を第2表に示す。

【0054】実施例2

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)20重量%と、 3.9×10^5 の高密度ポリエチレン(HDPE)66.7重量%と、メルトイインデックス(MI、190℃、2.16kg荷重)1.5g/10分の線状低密度ポリエチレン(LLDPE)13.3重量%とを混合した原料樹脂を用いた以外は実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造した。

【0055】得られたポリエチレン微多孔膜の膜厚、引張破断強度、空孔率、平均貫通孔径、透気度、透過性遮断温度及び実効抵抗の測定を行った。ポリエチレン微多孔膜の組成及び製造条件を第1表に、またポリエチレン微多孔膜の物性を第2表に示す。

【0056】実施例3

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)20重量%と、 3.9×10^5 の高密度ポリエチレン(HDPE)77重量%と、メルトイントンデックス(MI、190℃、2.16kg荷重)2.0g/10分の低密度ポリエチレン(LDPE)3重量%とを混合した原料樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜を製造した。

【0057】得られたポリエチレン微多孔膜の膜厚、引張破断強度、空孔率、平均貫通孔径、透気度、透過性遮断温度及び実効抵抗の測定を行った。ポリエチレン微多孔膜の組成及び製造条件を第1表に、またポリエチレン微多孔膜の物性を第2表に示す。

【0058】実施例4

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)20重量%と、 3.9×10^5 の高密度ポリエチレン(HDPE)77重量%と、メルトイントンデックス(MI、190℃、2.16kg荷重)1.5g/10分の線状低密度ポリエチレン(LLDPE)3重量%とを混合した原料樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜を製造した。

【0059】得られたポリエチレン微多孔膜の膜厚、引張破断強度、空孔率、平均貫通孔径、透気度、透過性遮断温度及び実効抵抗の測定を行った。ポリエチレン微多孔膜の組成及び製造条件を第1表に、またポリエチレン微多孔膜の物性を第2表に示す。

【0060】比較例1

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)13重量%と、 3.9×10^5 の高密度ポリエチレン(HDPE)87重量%とを混合した原料樹脂15重量部と、流動パラフィン(64cst/40℃)85重量部とを混合し、ポリエチレン組成物の溶液を調製した。次にこのポリエチレン組成物の溶液100重量部に、2,5-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(「BHT」、住友化学工業(株)製)0.125重量部と、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート]メタン(「イルガノックス1010」、チバガイギー製)0.25重量部とを酸化防止剤として加えた。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填し、200℃で90分間攪拌して均一な溶液を得た。

【0061】この溶液を直径45mmの押出機により、Tダ*40

第1表

組成(重量%)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
UHMWPE	20	20	20	20
HDPE	66.7	66.7	77	77
LDPE	13.3	—	3	—
LLDPE	—	13.3	—	3
製造条件				
延伸温度(℃)	115	115	115	115
熱セット温度(℃)	100	100	100	100

【0069】

*イから押出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。

【0062】得られたシートを二軸延伸機にセットして、温度115℃、延伸速度0.5m/分で5×5倍に同時に二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、115℃で30秒熱セットすることによってポリエチレン微多孔膜を得た。

【0063】得られたポリエチレン微多孔膜の膜厚、引張破断強度、空孔率、平均貫通孔径、透気度、透過性遮断温度及び実効抵抗の測定を行った。ポリエチレン微多孔膜の組成及び製造条件を第1表に、またポリエチレン微多孔膜の物性を第2表に示す。

【0064】比較例2

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)10重量%と、 3.9×10^5 の高密度ポリエチレン(HDPE)55重量%と、メルトイントンデックス(MI、190℃、2.16kg荷重)2.0g/10分の低密度ポリエチレン(LDPE)35重量%とを混合した原料樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜を製造した。

【0065】得られたポリエチレン微多孔膜の膜厚、引張破断強度、空孔率、平均貫通孔径、透気度、透過性遮断温度及び実効抵抗の測定を行った。ポリエチレン微多孔膜の組成及び製造条件を第1表に、またポリエチレン微多孔膜の物性を第2表に示す。

【0066】比較例3

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)10重量%と、 3.9×10^5 の高密度ポリエチレン(HDPE)55重量%と、メルトイントンデックス(MI、190℃、2.16kg荷重)1.5g/10分の線状低密度ポリエチレン(LLDPE)35重量%とを混合した原料樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜を製造した。

【0067】得られたポリエチレン微多孔膜の膜厚、引張破断強度、空孔率、平均貫通孔径、透気度、透過性遮断温度及び実効抵抗の測定を行った。ポリエチレン微多孔膜の組成及び製造条件を第1表に、またポリエチレン微多孔膜の物性を第2表に示す。

【0068】

13

組成(重量%)	比較例1	比較例2	比較例3
UHMWPE	13	10	10
HDPE	87	55	55
LDPE	—	35	—
LLDPE	—	—	35

* 製造条件

延伸温度(℃)	115	115	115
熱セット温度(℃)	115	100	100

【0070】

第2表

特性	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
膜厚 ⁽¹⁾	25	25	25	25
空孔率 ⁽²⁾	50	60	55	50
平均貫通孔径 ⁽³⁾	0.025	0.025	0.03	0.03
引張破断強度 ⁽⁴⁾ MD	800	800	880	920
TD	640	600	680	720
透気度 ⁽⁵⁾	952	612	780	580
透過性遮断温度 ⁽⁶⁾	115	120	120	125
実効抵抗 ⁽⁷⁾	2.21	2.15	2.18	2.12

【0071】

第2表(続)

特性	比較例1	比較例2	比較例3
膜厚 ⁽¹⁾	25	25	25
空孔率 ⁽²⁾	70	<10	<10
平均貫通孔径 ⁽³⁾	0.03	—	—
引張破断強度 ⁽⁴⁾ MD	960	800	560
TD	800	600	480
透気度 ⁽⁵⁾	574	—*	—*
透過性遮断温度 ⁽⁶⁾	135	—*	—*
実効抵抗 ⁽⁷⁾	2.14	—*	—*

【0072】注) * : 微多孔化していなかった。

(1) : 単位は μm 。

(2) : 単位は %。

(3) : 単位は μm 。(4) : 単位は kg/cm^2 で、長手方向(MD)と幅方向(TD)について表示。(5) : 単位は $\text{sec}/100\text{cc}$ 。(6) : 単位は $^\circ\text{C}$ 。(7) : 単位は $\Omega \cdot \text{cm}^2$

【0073】実施例5

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)50重量%と、メルトイインデックス(MI、190℃、2.16kg荷重)2.0 g/10分の低密度ポリエチレン(LLDPE)50重量%とを混合した原料樹脂15重量部と、流動パラフィン(64 cst/40℃)85重量部とを混合し、ポリエチレン組成物の溶液を調製した。次にこのポリエチレン組成物の溶液100重量部に、2,5-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(「BHT」、住友化学工業(株)製)0.125重量部と、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート]メタン(「イルガノックス1010」、チバガイギー製)0.25重量部とを酸化防止剤として加えた。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填し、200℃で90分間攪拌して均一な溶液を得た。

14

*

第2表

特性	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
膜厚 ⁽¹⁾	25	25	25	25
空孔率 ⁽²⁾	50	60	55	50
平均貫通孔径 ⁽³⁾	0.025	0.025	0.03	0.03
引張破断強度 ⁽⁴⁾ MD	800	800	880	920
TD	640	600	680	720
透気度 ⁽⁵⁾	952	612	780	580
透過性遮断温度 ⁽⁶⁾	115	120	120	125
実効抵抗 ⁽⁷⁾	2.21	2.15	2.18	2.12

【0074】この溶液を直径45mmの押出機により、Tダイヤから押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。

【0075】得られたシートを二軸延伸機にセットして、温度117℃、延伸速度0.5m/分で5×5倍に同時に二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、100℃で30秒熱セットすることによってポリエチレン微多孔膜を得た。

【0076】得られたポリエチレン微多孔膜の膜厚、引張破断強度、空孔率、平均貫通孔径、透気度、透過性遮断温度及び実効抵抗の測定を行った。ポリエチレン微多孔膜の組成及び製造条件を第3表に、またポリエチレン微多孔膜の物性を第4表に示す。

【0077】実施例6

実施例5において、低密度ポリエチレン(LLDPE)の代わりに、メルトイインデックス(MI、190℃、2.16kg荷重)1.5 g/10分の線状低密度ポリエチレン(LLDPE)を用いた以外は実施例5と同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造した。ポリエチレン微多孔膜の組成及び製造条件を第3表に、またポリエチレン微多孔膜の物性を第4表に示す。

【0078】

第3表

組成(重量%)	実施例5	実施例6
UHMWPE	50	50
LDPE	50	—
LLDPE	—	50
製造条件		
延伸温度(℃)	117	117
熱セット温度(℃)	100	100

【0079】

15

第 4 表

特性	実施例5	実施例6
膜厚 ⁽¹⁾	25	25
空孔率 ⁽²⁾	55	50
平均貫通孔径 ⁽³⁾	0.025	0.025
引張破断強度 ⁽⁴⁾	MD 720 TD 600	720 640
透気度 ⁽⁵⁾	1050	1105
透過性遮断温度 ⁽⁶⁾	110	125
実効抵抗 ⁽⁷⁾	2.23	2.31

【0080】注) * : 微多孔化していなかった。

(1) : 単位は μm 。
 (2) : 単位は %。
 (3) : 単位は μm 。
 (4) : 単位は kg/cm^2 で、長手方向 (MD) と幅方向 (TD) について表示。
 (5) : 単位は $\text{sec}/100\text{cc}$ 。
 (6) : 単位は $^\circ\text{C}$ 。
 (7) : 単位は $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

【0081】本実施例から明らかなように、実施例1乃至6のポリエチレン微多孔膜は、引張破断強度の値が良

16

好であり、透気度が大きく、しかも透過性遮断温度が135 $^\circ\text{C}$ 未満であった。また実施例1乃至6のポリエチレン微多孔膜は、実効抵抗の値も十分に小さいものであり、電池用セパレーターとして好適なものであることがわかる。

【0082】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の第一のポリエチレン微多孔膜は、超高分子量ポリエチレンと、高密度ポリエチレンと、低密度ポリエチレンとを含有する組成物からなるので、透過性及び機械的強度に優れるとともに、低温で透過性が遮断する。

【0083】また、本発明の第二のポリエチレン微多孔膜は、超高分子量ポリエチレンと、低密度ポリエチレンとからなる組成物からなるので、透過性能及び機械的強度に優れるとともに、低温で透過性能が遮断する。

【0084】このような本発明のポリエチレン微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、光シャッター、超精密濾過膜、限外濾過膜、各種フィルター、透湿防水衣料用多孔質膜等の各種用途に好適であり、特に電池用セパレーターに好適である。

フロントページの続き

(51) Int.CI. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 K	23:00	4F		
	105:04	4F		
B 2 9 L	7:00	4F		
C 0 8 L	23:04			

(72)発明者 恒吉 衛

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1-3-1
東燃株式会社総合研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.